

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001159099
PUBLICATION DATE : 12-06-01

APPLICATION DATE : 29-11-99
APPLICATION NUMBER : 11337690

APPLICANT : JSR CORP;

INVENTOR : SAKAGAMI TOSHIKI;

INT.CL. : D21H 27/28 B32B 9/06 C01G 23/04 C08L 27/12 C08L 29/10 C08L 83/04
C09D183/04 D21H 19/32 D21H 27/20

TITLE : WALLPAPER-COATING COMPOSITION AND WALLPAPER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a wallpaper-coating composition capable of being conveniently applied to a wallpaper base, excellent in antifouling property and durability, and capable of imparting wallpaper having a photocatalytic function, e.g. having a self-cleaning action on tobacco nicotine or the like.

SOLUTION: This wallpaper-coating composition is one of the following compositions: (I) a composition comprising (a) at least one kind selected from the group consisting of an organosilane represented by the formula $(R1)_nSi(OR2)_{4-n}$, a hydrolyzate of the organosilane and a condensation product of the organosilane, (b1) water and/or an organic solvent and (c) a photocatalyst; (II) a composition comprising the component (a), (b2) a polymer containing silyl group having silicon atom combined with a hydrolyzable group and/or hydroxyl group and (c) a photocatalyst; (III) a composition comprising the component (a), (b3) a fluorine-based polymer containing silyl group and (c) a photocatalyst; or (IV) a composition comprising an aqueous dispersion where a specific polymer containing the components (a) and (b2) and (c) a photocatalyst are dispersed in an aqueous medium.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-159099

(P2001-159099A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
D 2 1 H 27/28		D 2 1 H 27/28	4 F 1 0 0
B 3 2 B 9/06		B 3 2 B 9/06	4 G 0 4 7
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	4 J 0 0 2
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	4 J 0 3 8
29/10		29/10	4 L 0 5 5
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 32 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-337690

(22)出願日 平成11年11月29日(1999.11.29)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 金森 太郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 阪上 俊規

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74)代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 壁紙用コーティング組成物および壁紙

(57)【要約】

【課題】 壁紙基材に対し簡便にコーティングでき、防汚性、耐久性に優れ、光触媒機能、例えば、煙草のヤニなどに対しセルフクリーニング性を有する壁紙を得ることが可能な、壁紙用コーティング組成物を提供すること。

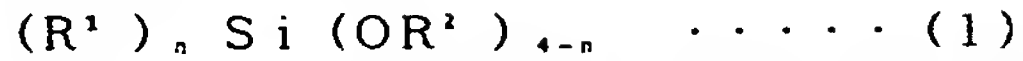
【解決手段】 (I) (a) (R¹)_n Si (OR²)_{4-n} で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、(b1)水および/または有機溶剤、ならびに(c)光触媒を含有する壁紙用コーティング組成物、(II)上記(a)成分、(b2)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体、ならびに(c)光触媒を含有する壁紙用コーティング組成物、(III)上記(a)成分、(b3)シリル基含有フッ素系重合体、ならびに

(c)光触媒を含有する壁紙用コーティング組成物、あるいは、(IV)上記(a)成分と上記(b2)成分とを含有する特定重合体および(c)光触媒が、水系媒体中に分散してなる水系分散体を含有する壁紙用コーティン

グ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) (a) 下記一般式(1)



(式中、 R^1 は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 R^2 は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 n は0～2の整数である。) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、

(b1) 水および/または有機溶剤、ならびに

(c) 光触媒を含有することを特徴とする壁紙用コーティング組成物。

【請求項2】 (II) 請求項1記載の(a)成分、

(b2) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体、ならびに

(c) 光触媒を含有することを特徴する壁紙用コーティング組成物。

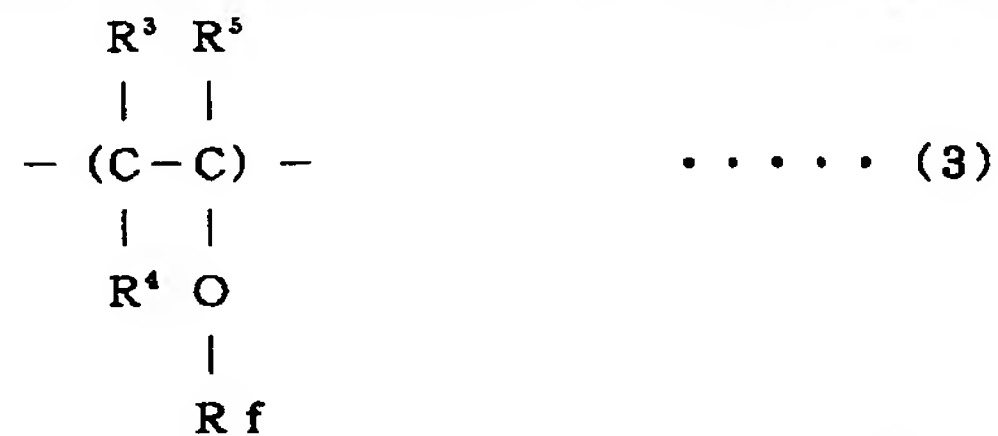
【請求項3】 (III) 請求項1記載の(a)成分、

(b3) 下記一般式(2)で表される構成単位



(式中、 $R^3 \sim R^5$ は $C_m Y_{2m+1}$ 、 $m=0 \sim 5$ の整数、 Y はそれぞれ独立に、 F 、 H および Cl から選ばれる。)

および/または下記一般式(3)で表される構成単位



【式中、 $R f$ はフッ素原子を含むアルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 $R^3 \sim R^5$ は一般式(2)と同義であり、同義の範囲内で、一般式(2)の $R^3 \sim R^5$ と異なってもよい。】を有し、かつ、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含む重合体の群から選ばれる少なくとも1種、ならびに

(c) 光触媒を含有することを特徴とする壁紙用コーティング組成物。

【請求項4】 (IV) 請求項1記載の(a)成分と、

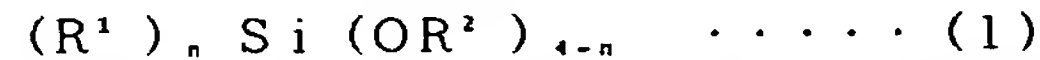
(b2) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体、とを含有する重合体、ならびに

(c) 光触媒が、水系媒体中に分散してなる水系分散体を含有することを特徴とする壁紙用コーティング組成物。

【請求項5】 請求項1～4いずれか1項記載の壁紙用コーティング組成物からなる塗膜を有する壁紙。

【請求項6】 下記(i)、(ii)、(iii)または(iv)の組成物からなる塗膜を有し、その上に、請求項1～4いずれか1項記載の壁紙用コーティング組成物からなる塗膜を有することを特徴とする壁紙。

10 (i) (a) 下記一般式(1)



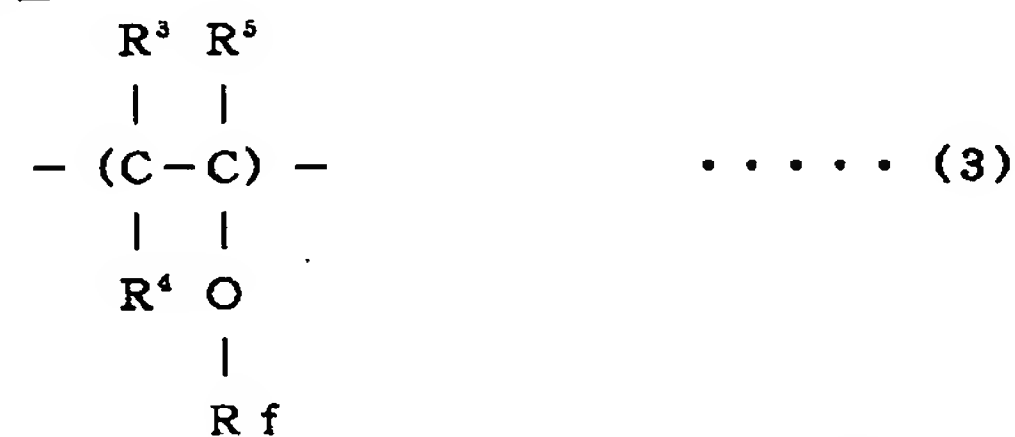
(式中、 R^1 は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 R^2 は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 n は0～2の整数である。) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、ならびに(b1)水および/または有機溶剤を含有するコーティング組成物。

20 (ii) 上記(a)成分、ならびに(b2)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体を含有するコーティング組成物。

(iii) 上記(a)成分、ならびに(b3)下記一般式(2)で表される構成単位



(式中、 $R^3 \sim R^5$ は $C_m Y_{2m+1}$ 、 $m=0 \sim 5$ の整数、 Y はそれぞれ独立に、 F 、 H および Cl から選ばれる。) および/または下記一般式(3)で表される構成単位



【式中、 $R f$ はフッ素原子を含むアルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 $R^3 \sim R^5$ は一般式(2)と同義であり、同義の範囲内で、一般式(2)の $R^3 \sim R^5$ と異なってもよい。】を有し、かつ、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含む重合体の群から選ばれる少なくとも1種を含有するコーティング組成物。

(iv) 上記(a)成分と、上記(b2)成分、とを含有する重合体が、水系媒体中に分散してなる水系分散体を

含有するコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚性、耐久性に優れ、光触媒機能を有する壁紙、例えば、煙草のヤニに対しセルフクリーニング性を有する壁紙を提供することが可能な、壁紙用コーティング組成物およびこれより得られる壁紙に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、耐候性、耐汚染性、耐薬品性に優れ、しかも硬度の高い塗膜を形成させることのできるコーティング用組成物が求められており、さらに今後は汎用性の高いものが求められる。これまでには、シリル基含有ビニル系樹脂とオルガノシラン化合物からなる組成物として、特開平01-69673号公報や特開平01-69674号公報があるが、いずれも、基材が限定されている。また、特開平04-108172号公報や特開平04-117473号公報などがあるが、いずれも、対象基材は広いが、具体的に塗装仕様については述べられていない。

【0003】一方、オルガノシラン系コーティング材は、耐候（光）性、耐汚染性などに優れたメンテナンスフリーのコーティング材として技術開発が進められている。このようなオルガノシラン系コーティング材に対する要求性能はますます厳しくなっており、近年では、塗膜外観、密着性、耐候性、耐熱性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐（温）水性、耐絶縁性、耐摩耗性、耐汚染性などに優れ、硬度の高い塗膜を形成することのできるコーティング材が求められている。

【0004】特に、耐汚染性を改善するためには、塗膜表面を親水性化するとよいことが認められており、例えば、親水性物質や水溶性物質を添加する方法が提案されている。しかし、このような方法では、親水性物質や水溶性物質が次第に光により劣化したり、水により洗い流されたりして、塗膜表面の親水性を十分なレベルに長期間にわたり持続することが困難である。

【0005】また近年、光触媒成分を配合したコーティング用組成物が数多く提案されており、その例として、チタン酸化物、加水分解性ケイ素化合物（アルキルシリケートまたはハロゲン化ケイ素）の加水分解物、および溶媒（水またはアルコール）からなる光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物（特開平8-164334号公報）、少なくとも2個のアルコキシ基を有するケイ素化合物、少なくとも2個のアルコキシ基を有するチタン化合物またはジルコニウム化合物、およびグアニジル基を有するアルコキシシランおよび／またはポリシロキサンで処理された酸化チタンなどの親水性無機粉末からなる、抗菌・防カビ性を付与するための表面処理組成物（特開平8-176527号公報）のほか、テトラアル

ン100重量部およびジアルコキシシラン0～60重量部を原料とし、該原料から調製されるポリスチレン換算重量平均分子量が900以上の無機塗料と光触媒機能を有する粉末との混合液から得られる塗膜を酸またはアルカリで処理する無機塗膜の形成方法（特開平8-259891号公報）などが知られている。

【0006】しかしながら、これらの塗膜形成用の組成物や混合液は、本質的に光触媒成分あるいはグアニジル基を有するアルコキシシランおよび／またはポリシロキサン成分に基づく抗菌・防カビ、脱臭や有害物質の分解を意図したものであり、これらの作用に加えて、オルガノシラン系コーティング材に求められる硬度、密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐汚染性などを含めた塗膜性能が総合的に検討されてはいない。

【0007】一方、オルガノシラン系コーティング材に対する要求性能をある程度満たすコグ用組成物として、オルガノシランの部分縮合物、コロイダルシリカの分散液およびシリコーン変性アクリル樹脂を配合した組成物（特開昭60-135465号公報）、オルガノシランの縮合物、ジルコニウムアルコキシドのキレート化合物および加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物（特開昭64-1769号公報）、オルガノシランの縮合物、コロイド状アルミナおよび加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配成した組成物（米国特許第4,904,721号明細書）などが提案されている。

【0008】しかしながら、上記特開昭60-135465号公報および米国特許第4,904,721号明細書に記載されている組成物から得られる塗膜は、長時間の紫外線照射により光沢が低下するという欠点がある。また、上記特開昭64-1769号公報に記載されている組成物は、保存安定性が充分ではなく、固形分濃度を高くすると、短期間でゲル化し易いという問題を有している。

【0009】さらに、本願特許出願人は、既にオルガノシランの加水分解物および／またはその部分縮合物、加水分解性および／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するビニル系樹脂、金属キレート化合物ならびにβ-ジケトン類および／またはβ-ケトエステル類を含有するコーティング用組成物コーティング用組成物（特開平5-345877号公報）を提案しており、該組成物は、オルガノシラン系コーティング材に求められている上記塗膜性能のバランスに優れているが、これらの性能についても、さらなる改善が求められている。

【0010】さらに、特開平9-313887号公報には、表面に光触媒層を設けた裏面に接着剤を塗布することにより、機器、部材などに貼付して光触媒機能を持たせた光触媒シートが提案されており、特開平9-277463号公報には、基材上に、光触媒機能を有する抗菌剤とフッ素樹脂またはシロキサン樹脂を含有する抗菌コ

10

20

30

40

50

ート層が形成された抗菌化粧シートが提案されているが、これらのシートは、基材が光触媒作用により劣化し、長期耐久性に問題が発生する場合がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の技術的課題を背景になされたもので、壁紙基材に対し簡単にコーティングでき、防汚性、耐久性に優れ、光触媒機能、例えば、煙草のヤニなどに対しセルフクリーニング性を有する壁紙を得ることが可能な、壁紙用コーティング組成物を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、(I) (a) 下記一般式(1)

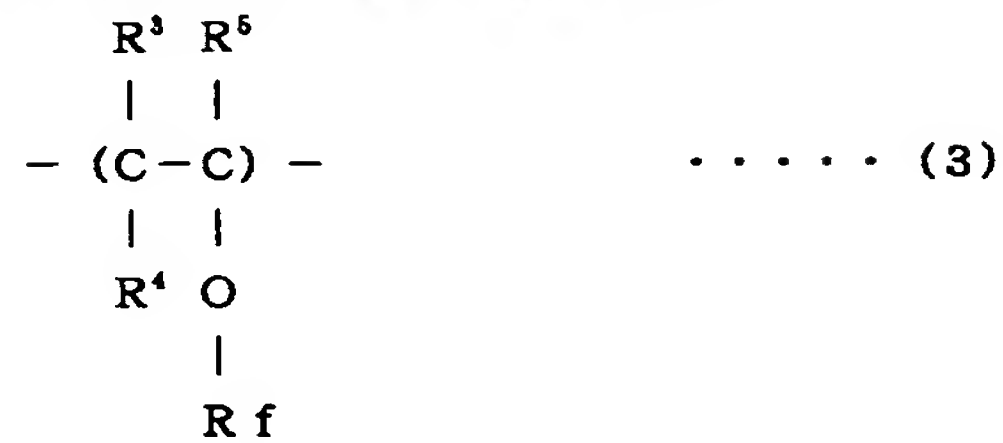


(式中、 R^1 は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 R^2 は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 n は0～2の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種(以下「(a)成分」ともいう)、(b1)水および/または有機溶剤(以下「(b1)成分」ともいう)、ならびに(c)光触媒(以下「(c)成分」ともいう)を含有することを特徴とする壁紙用コーティング組成物(以下「組成物(I)」ともいう)を提供するものである。また、本発明は、(II)上記(a)成分、(b2)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体(以下「(b2)シリル基含有重合体」または「(b2)成分」ともいう)、ならびに(c)光触媒を含有することを特徴する壁紙用コーティング組成物(以下「組成物(II)」ともいう)を提供するものである。さらに、本発明は、(III)上記(a)成分、(b3)下記一般式(2)で表される構成単位



(式中、 $R^3 \sim R^5$ は C_0 、 Y_{2m+1} 、 $m=0 \sim 5$ の整数、 Y はそれぞれ独立に、F、HおよびClから選ばれる。)および/または

下記一般式(3)で表される構成単位



〔式中、 R^f はフッ素原子を含むアルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 $R^3 \sim R^5$ は一般式(2)と同義であり、同義の範囲内で、一般式(2)の $R^3 \sim R^5$ と異なってもよい。〕を有し、かつ、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含む重合体の群から選ばれる少なくとも1種(以下「(b3)シリル基含有フッ素系重合体」または「(b3)成分」ともいう)、ならびに(c)光触媒を含有することを特徴とする壁紙用コーティング組成物(以下「組成物(III)」ともいう)を提供するものである。さらに、本発明は、(IV)上記(a)成分と上記(b2)成分とを含有する重合体(以下「特定重合体」ともいう)および(c)光触媒が、水系媒体中に分散してなる水系分散体を含有することを特徴とする壁紙用コーティング組成物(以下「組成物(IV)」ともいう)を提供するものである。

【0013】次に、本発明は、上記組成物(I)～(IV)いずれかの壁紙用コーティング組成物からなる塗膜を有する壁紙を提供するものである。

【0014】次に、本発明は、下記(i)、(ii)、(iii)または(iv)の組成物からなる塗膜を有し、その上に、上記組成物(I)～(IV)いずれかの壁紙用コーティング組成物からなる塗膜を有することを特徴とする壁紙を提供するものである。

(i) 上記(a)成分、ならびに(b1)水および/または有機溶剤を含有するコーティング組成物(以下「組成物(i)」ともいう)。

(ii) 上記(a)成分、および上記(b2)成分を含有するコーティング組成物(以下「組成物(ii)」ともいう)。(iii) 上記(a)成分、および上記(b3)成分を含有するコーティング組成物(以下「組成物(iii)」ともいう)。

(iv) 上記(a)成分と上記(b2)成分とを含有する特定重合体が、水系媒体中に分散してなる水系分散体を含有するコーティング組成物(以下「組成物(iv)」ともいう)。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について順次説明する。

壁紙用コーティング組成物

組成物(I)

組成物(I)は、上記(a)成分、(b1)成分および

(c) 成分を主成分とする。

(a) 成分；(a) 成分は、上記一般式(1)で表されるオルガノシラン（以下「オルガノシラン(1)」という）、オルガノシラン(1)の加水分解物、およびオルガノシラン(1)の縮合物から選択された少なくとも1種であり、本発明の組成物中においては結合剤としての働きをするものである。すなわち、(a) 成分は、これら3種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよいし、3種類すべてを含んだ混合物であってもよい。ここで、上記オルガノシラン(1)の加水分解物は、オルガノシラン(1)に2～4個含まれるO R^2 基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。また、上記オルガノシラン(1)の縮合物は、オルガノシラン(1)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0016】一般式(1)において、 R^1 の炭素数1～8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、カプロイル基などのアシル基；ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、エポキシ基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

【0017】 R^1 の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなる R^1 の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。一般式(1)中に、 R^1 が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【0018】また、 R^2 の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基などを挙げることができる。炭素数1～6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基などを挙げることができる。一般式(1)中

に複数個存在する R^2 は、相互に同一でも異なってもよい。

【0019】このようなオルガノシラン(1)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジ

メトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジメトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジエトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げることができる。

【0020】これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0021】本発明において、オルガノシラン(1)としては、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいは、トリアルコキシシラン40～95モル%とジアルコキシシラン60～5モル%との組み合わせが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

【0022】オルガノシラン(1)は、そのまま、あるいは加水分解物および/または縮合物として使用される。オルガノシラン(1)を加水分解物および/または縮合物として使用する場合、予め加水分解・縮合させて(a)成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン(1)を残りの成分と混合して組成物を調製する際に、適量の水[(b1)成分など]を添加することにより、オルガノシラン(1)を加水分解・縮合させて、(a)成分とすることが好ましい。

(a)成分が縮合物として使用されるとき、該縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量(以下「Mw」という)は、好ましくは、800～100,000、さらに好ましくは、1,000～50,000である。

【0023】また、(a)成分の市販品には、三菱化学(株)製のMKCシリケート、コルコート社製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコン(株)製のシリコンレジン、信越化学工業(株)製のシリコンレジン、ダウコーニング・アジア(株)製のヒドロキシル基含有ポリジメチルシロキサン、日本ユニカ(株)製のシリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

【0024】本発明において、(a)成分は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0025】(b1)成分；(b1)成分は、水および/または有機溶剤からなる。本発明の組成物(I)は、上記(a)成分、(b1)成分および後記(c)成分を必須とし、場合により、後述する(d)～(f)成分などを含有するものであり、通常、組成物を調製する際

に、水がオルガノシラン(1)を加水分解・縮合反応させ、あるいは、後述する粒子状成分を分散させるために添加される。本発明における水の使用量は、(a)成分中の(R¹)_nSiO_{(4-n)/2}〔R¹およびnは、上記式(1)に準ずる。以下、同じ。〕で表される構造単位1モルに対して、通常、0.5～3モル、好ましくは、0.7～2モル程度である。

【0026】また、上記有機溶剤は、主として、(a)成分、後記(c)成分、任意成分である(d)～(f)成分などを均一に混合させ、組成物の全固形分濃度を調整すると同時に、種々の塗装方法に適用できるようにし、かつ組成物の分散安定性および保存安定性をさらに向上させるために使用される。

【0027】このような有機溶剤としては、上記各成分を均一に混合できるものであれば特に限定されないが、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げることができる。

【0028】また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0029】(c)成分；(c)成分は光触媒であり、好ましい光触媒としては、光触媒能を有する半導体の粉体および/またはゾルが挙げられる。

【0030】光触媒能を有する半導体としては、例えば、TiO₂、TiO₃、SrTiO₃、FeTiO₃、WO₃、SnO₂、Bi₂O₃、In₂O₃、ZnO、Fe₂O₃、RuO₂、CdO、CdS、CdSe、GaP、GaAs、CdFeO₃、MoS₂、LaRhO₃、GaN、CdP、ZnS、ZnSe、ZnTe、Nb₂O₅、ZrO₂、InP、GaAsP、InGaAlP、AlGaAs、PbS、InAs、PbSe、InSbなどを挙げることができ、このうち、好ま

しいものは、 TiO_2 、 ZnO であり、特に好ましいものはアナターゼ型の構造を含む TiO_2 である。

【0031】本発明においては、(c)成分の光触媒能により、微弱な光によっても短時間で塗膜表面が親水性化され、その結果、他の塗膜性能を実質的に損なうことなく、塗膜の耐汚染性を著しく改善できることが明らかとなった。しかも、本発明の組成物(1)から得られる塗膜中では、通常、(c)成分が上記(a)成分などと結合を有しており、塗膜の親水性、耐汚染性が長期にわたり持続される。

【0032】また、上記半導体は、粉体および/またはゾルの態様で使用されることが望ましい。詳細には、粉体、水に分散した水系ゾル、イソプロピルアルコールなどの極性溶媒やトルエンなどの非極性溶媒に分散した溶媒系ゾルの3種類のうちのいずれかの態様をとることが望ましい。溶媒系ゾルの場合、半導体の分散性によっては、さらに水や溶媒で希釈して用いてもよい。これらの存在形態における半導体の平均粒子径は、光触媒能の観点では小さいほど好ましい。この場合、半導体の平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上であると、半導体の光隠ぺい作用により、塗膜が不透明になりやすい。また、 $0.3\mu\text{m}$ 未満であると、塗膜が透明となる傾向にある。従って、半導体の平均粒子径は、組成物の用途に応じて適宜選択することができる。

【0033】(c)成分が水系ゾルあるいは溶媒系ゾルである場合の固形分濃度は、50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは、40重量%以下である。

【0034】(c)成分を組成物中に配合する方法としては、上記(a)成分および(b1)成分と後記(d)～(f)成分などからなる組成物の調製後に添加してもよく、あるいは、この組成物の調製時に添加して、

(c)成分の存在下で、(a)成分などを加水分解・縮合させることもできる。(c)成分を組成物の調製時に添加すると、(c)成分中の半導体化合物を(a)成分などと共縮合させることができ、得られる塗膜の長期耐久性が特に改善される。また、(c)成分が水系ゾルである場合は、組成物の調製時に添加するのが好ましく、さらに、後述する(e)成分の配合により、系内の粘性が上昇する場合にも、(c)成分を組成物の調製時に添加する方が好ましい。さらに、本発明の組成物が着色成分を含有するエナメルとして用いられる場合は、(c)成分を組成物に添加したのち、調色を行ってもよく、また、(c)成分と着色成分とを同時に組成物に添加してもよい。

【0035】本発明において、(c)成分は、単独または2種以上を混合して使用する。 (c)成分の使用量は、(a)成分中の $(\text{R}^1)_n$ 、 $\text{SiO}_{(4-n)/2}$ で表される構造単位100重量部に対して、固形分換算で、通常、1～500重量部、好ましくは、5～400重量部である。1重量部未満では、光触媒反応による防汚効

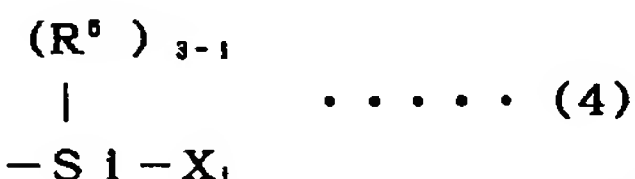
果が不足する場合があります。一方、500重量部を超えると、得られるコーティング組成物の成膜性が低下する場合があります。

【0036】組成物(II)

組成物(II)は、上記(a)成分および(c)成分に、(b2)シリル基含有重合体を配合した組成物である。

【0037】(b2)シリル基含有重合体：(b2)成分は、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基(以下「特定シリル基」という)を、好ましくは重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有する重合体からなる。組成物(II)において、(b2)成分は、塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および/または水酸基が上記(a)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらす成分である。(b2)成分におけるケイ素原子の含有量は、(b2)成分全体に対して、通常、0.001～20重量%、好ましくは0.01～15重量%である。好ましい特定シリル基は、下記一般式(4)で表される基である。

【0038】

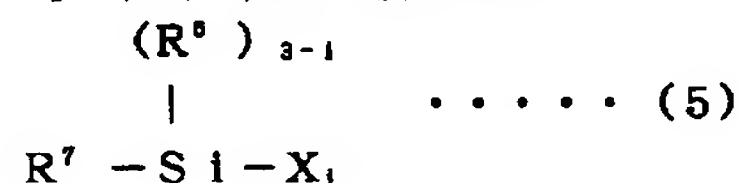


(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシル基、アセトキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシル基、アミノ基などの加水分解性基または水酸基を示し、 R^6 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアラルキル基を示し、iは1～3の整数である。)

【0039】(b2)成分は、例えば、下記(イ)や(ロ)などの方法により、製造することができる。

(イ)上記一般式(2)に対応するヒドロシラン化合物(以下「ヒドロシラン化合物(イ)」という)を、炭素-炭素二重結合を有するビニル系重合体(以下「不飽和ビニル系重合体」という)中の該炭素-炭素二重結合に付加反応させる方法。

【0040】(ロ)下記一般式(5)



(式中、X、 R^6 、iは一般式(2)におけるそれぞれX、 R 、iと同義であり、 R^7 は重合性二重結合を有する有機基を示す。)で表されるシラン化合物(以下「不飽和シラン化合物(ロ)」という)と、他のビニル系単量体とを共重合する方法。

【0041】上記(イ)の方法に使用されるヒドロシラン化合物(イ)としては、例えば、メチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシランなどのハロゲン化シラン類；メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメ

トキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチル・アミノキシシランなどのアミノキシシラン類などを挙げることができる。これらのヒドロシラン化合物（イ）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0042】また、上記（イ）の方法に使用される不飽和ビニル系重合体は、水酸基を有する重合体以外であれば特に限定されず、例えば、下記（イ-1）や（イ-2）の方法あるいはこれらの組み合わせなどによって製造することができる。（イ-1）官能基（以下「官能基（ α ）」という）を有するビニル系単量体を（共）重合したのち、該（共）重合体中の官能基（ α ）に、該官能基（ α ）と反応しうる官能基（以下「官能基（ β ）」という）と炭素-炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の側鎖に炭素-炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造する方法。

【0043】（イ-2）官能基（ α ）を有するラジカル重合開始剤（例えば、4, 4-アゾビス-4-シアノ吉草酸など）を使用し、あるいは、ラジカル重合開始剤と連鎖移動剤の双方に官能基（ α ）を有する化合物（例えば、4, 4-アゾビス-4-シアノ吉草酸とジチオグリコール酸など）を使用して、ビニル系単量体を（共）重合して、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端にラジカル重合開始剤や連鎖移動剤に由来する官能基（ α ）を有する（共）重合体を合成したのち、該（共）重合体中の官能基（ α ）に、官能基（ β ）と炭素-炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造する方法。

【0044】（イ-1）および（イ-2）の方法における官能基（ α ）と官能基（ β ）との反応の例としては、カルボキシル基と水酸基とのエステル化反応、カルボン酸無水物基と水酸基との開環エステル化反応、カルボキシル基とエポキシ基との開環エステル化反応、カルボキシル基とアミノ基とのアミド化反応、カルボン酸無水物基とアミノ基との開環アミド化反応、エポキシ基とアミノ基との開環付加反応、水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応や、これらの反応の組み合わせなどを挙げることができる。

【0045】官能基（ α ）を有するビニル系単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸無水物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N-メ

チロール（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニル系単量体；2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-アミノプロピル（メタ）アクリレート、3-アミノプロピル（メタ）アクリレート、2-アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系単量体；1, 1, 1-トリメチルアミン（メタ）アクリルイミド、1-メチル-1-エチルアミン（メタ）アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-（2-ヒドロキシプロピル）アミン（メタ）アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-（2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル）アミン（メタ）アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-（2'-ヒドロキシ-2'-フェノキシプロピル）アミン（メタ）アクリルイミドなどのアミンイミド基含有ビニル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有ビニル系単量体などを挙げることができる。これらの官能基（ α ）を有するビニル系単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0046】官能基（ α ）を有するビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、例えば、

（イ）スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジエチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；

【0047】（ロ）メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、*i*-アミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの（メタ）アクリレート化合物；

【0048】（ハ）ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどの多官能性単量

【0049】(ニ) (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物；

(ヘ) 1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、イソプレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基などの置換基で置換された置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖状および側鎖状の共役ヘキサジエンなどの脂肪族共役ジエン；

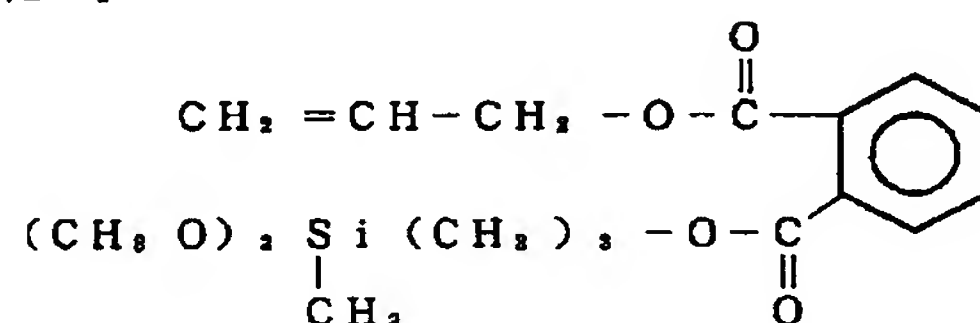
(チ)トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタデカフルオロオクチル(メタ)アクリレートなどのフッ素原子含有単量体；

(リ) 4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジンなどのピペリジン系モノマー；そのほかジカブロラクトンなどが挙げられる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

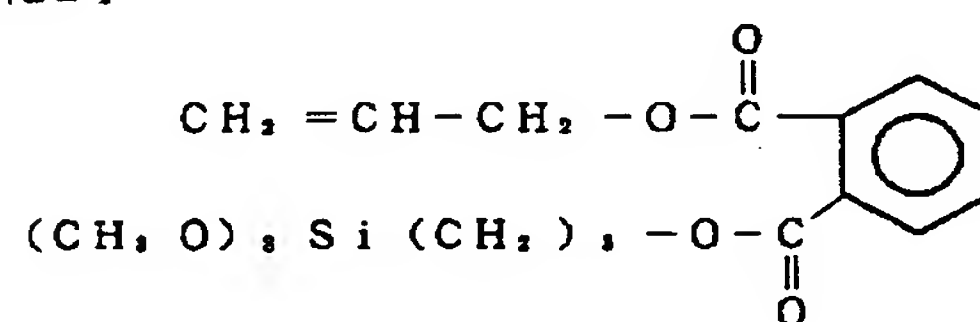
【0051】官能基（β）と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物としては、例えば、官能基（α）を有するビニル系単量体と同様のビニル系単量体や、上記水酸基含有ビニル系単量体とジイソシアネート化合物とを等モルで反応させることにより得られるイソシアネート基含有不飽和化合物などを挙げることができる。

$$\begin{aligned} & \text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}, \text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} & \text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}, \\ & \text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3, \\ & \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2, \\ & \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3, \\ & \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2, \\ & \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3, \\ & \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2, \\ & \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3, \\ & \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2, \\ & \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3, \\ & [0053] \end{aligned}$$

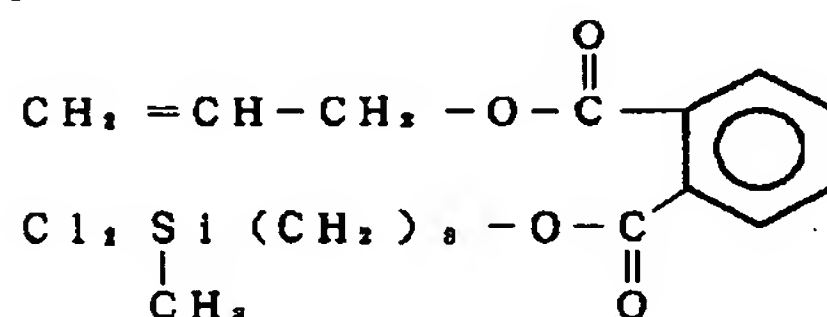
【化1】



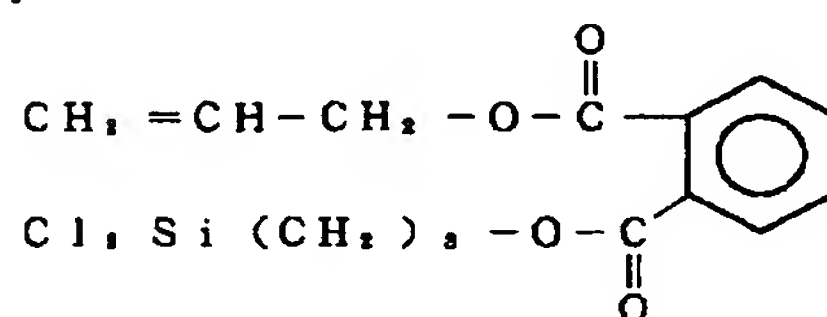
【化2】



【化3】



【化4】



【0054】を挙げることができる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。また、不飽和シラン化合物(ロ)と共重合させる他のビニ

ル系単量体としては、例えば、上記（イ-1）の方法について例示した官能基（α）を有するビニル系単量体や他のビニル系単量体などの1種以上を挙げることができる。

【0055】また、（b2）成分の他の例としては、特定シリル基含有エポキシ樹脂、特定シリル基含有ポリエステル樹脂などを挙げることができる。上記特定シリル基含有エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテル、脂肪族ポリグリシジレステルなどのエポキシ樹脂中のエポキシ基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、ビニルシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類などを反応させることにより製造することができる。また、上記特定シリル基含有ポリエステル樹脂は、例えば、ポリエステル樹脂中に含有されるカルボキシ基や水酸基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類などを反応させることにより製造することができる。

【0056】（b2）成分のMwは、好ましくは2,000～100,000、さらに好ましくは4,000～50,000である。組成物（II）における（b2）成分の使用量は、（a）成分中の（R¹）₂SiO₂で表される構造単位100重量部に対して、通常、2～900重量部、好ましくは、10～400重量部、さらに好ましくは、20～200重量部である。この場合、（b2）成分の使用量が2重量部未満では、得られる塗膜が耐アルカリ性に劣るものとなる場合があり、一方、900重量部を超えると、塗膜の長期耐候性が低下する傾向がある。

【0057】上記（b2）成分を製造する際の重合方法としては、例えば、一括して単量体を添加して重合する方法、単量体の一部を重合したのち、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法、もしくは、単量体を重合の始めから連続的に添加する方法などが挙げられる。また、これらの重合方法を組み合わせた重合方法を採用することもできる。好ましい重合方法としては、溶液重合が挙げられる。溶液重合に使用される溶媒は、通常のもので使用できるが、そのうち、ケトン類、アルコール類が好ましい。この重合において、重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤、無機電解質は、公知のものを使用することができる。

【0058】本発明において、（b2）成分は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して使用することができる。組成物（II）においては、上記（b2）成分を、水および／または有機溶媒の存在下で（a）成分と共縮合させることが好ましい。

【0059】なお、組成物（II）において、（a）成分や（c）成分の種類・量は、組成物（I）と同様であるので、省略する。

【0060】組成物（III）

組成物（III）は、上記（a）成分および（c）成分に、（b3）シリル基含有フッ素系重合体を配合した組成物である。

【0061】（b3）シリル基含有フッ素系重合体；

（b3）シリル基含有フッ素系重合体は、上記一般式（2）で表される構成単位（以下「（b3-1）構成単位」ともいう）および／または上記一般式（3）で表される構成単位（以下「（b3-2）構成単位」ともいう）を有し、かつ上記特定シリル基を、好ましくは、重合体分子鎖の末端および／または側鎖に有するフッ素系重合体である。このような（b3）成分は、本発明の組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、特定シリル基中の加水分解性基および／または水酸基が、上記（a）成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。（b3）成分におけるケイ素原子の含有量は、（b3）成分全体に対して、通常、0.1～60モル%、好ましくは、0.5～50モル%である。

【0062】（b3）成分は、上記一般式（2）で表される（b3-1）構成単位を構成する単量体（以下「（b3-1）単量体」ともいう）および／または上記一般式（3）で表される（b3-2）構成単位を構成する単量体（以下「（b3-2）単量体」ともいう）、並びに上記一般式（4）で表される（b3-3）特定シリル基を構成する、加水分解性基および／または水酸基と結合したケイ素原子を含有する（b3-3）単量体を重合して得られ、また、必要に応じて、（b3-4）これらの単量体と共重合可能な他の単量体（以下「（b3-4）単量体」ともいう）をさらに含めて重合して得てもよい。上記（b3-4）単量体は、（b3-1）単量体と（b3-2）単量体に含まれない、フッ素原子を有するものであってもよい。

【0063】また、（b3）成分は、（b3-1）単量体および／または（b3-2）単量体を重合して得られる重合体、または、これらの単量体に、必要に応じて、（b3-4）単量体をさらに含めて重合して得られる重合体の炭素-炭素二重結合に、上記加水分解性基または水酸基と反応し得る官能基を有するシラン化合物（以下「（b3-5）シラン化合物」ともいう）を付加反応させて得てもよい。

【0064】（b3-1）単量体；（b3-1）単量体は、下記一般式（2）' で表される。



（式中、R³～R⁵はC₁、Y_{2m+1}、m=0～5の整数、Yはそれぞれ独立に、F、HおよびC₁から選ばれ

【0065】上記(b3-1)単量体としては、例えば、1個の重合性の不飽和二重結合基および少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができる。

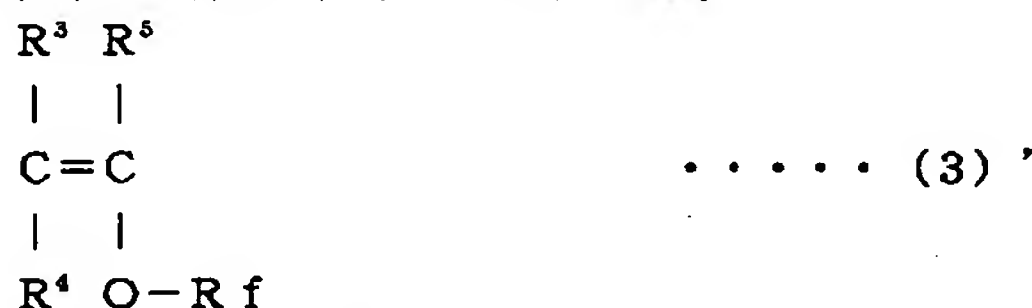
(b3-1)単量体の具体例としては、

(イ) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CClF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHCl}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CClF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CClF}$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$ などのフルオロエチレン類； CF_3 、 $\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 CF_3 、 $\text{CF}=\text{CHF}$ 、 CF_3 、 $\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 CF_3 、 $\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 CF_3 、 $\text{CF}=\text{CHF}$ 、 CHF_2 、 $\text{CF}=\text{CHF}$ 、 CF_3 、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 CH_3 、 $\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 CH_3 、 $\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 CH_3 、 $\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 CF_2 、 $\text{ClCF}=\text{CF}_2$ 、 CF_3 、 $\text{CCl}=\text{CF}_2$ 、 CF_3 、 $\text{CF}=\text{CFCI}$ 、 CF_2 、 $\text{ClCCl}=\text{CF}_2$ 、 CF_2 、 $\text{ClCF}=\text{CFCI}$ 、 CF_2 、 $\text{CCl}=\text{CClF}$ 、 CF_2 、 $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 CCl_2 、 $\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 CF_2 、 $\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ 、 CFCI_2 、 $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 CF_3 、 $\text{CF}=\text{CHCl}$ 、 CCl_2 、 $\text{CF}=\text{CHCl}$ 、 CF_3 、 $\text{CCl}=\text{CHCl}$ 、 CHF_2 、 $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 CF_2 、 $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ 、 CF_2 、 $\text{ClCCl}=\text{CHCl}$ 、 CCl_2 、 $\text{CF}=\text{CHCl}$ などのフルオロプロペン類；

(ロ) CF_3 、 CF_2 、 $\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 CF_3 、 $\text{CF}=\text{CFCF}_3$ 、 CF_2 、 $\text{CF}=\text{CFCF}_2$ 、 CHF_2 、 CF_3 、 CF_2 、 $\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 CF_2 、 $\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 CF_2 、 $\text{CF}=\text{CFCF}_2$ 、 CH_3 、 CF_2 、 $\text{CF}=\text{CFCH}_2$ 、 CH_3 、 CF_2 、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 CF_3 、 $\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 CF_2 、 $\text{CF}=\text{CHCH}_2$ 、 CH_3 、 CH_3 、 CF_2 、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 CFH_2 、 $\text{CH}=\text{CHCFH}_2$ 、 CH_3 、 CF_2 、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 CH_2 、 CFCH_2 、 CH_3 、 CF_2 、 $(\text{CF}_2)_2$ 、 $\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 CF_3 、 $(\text{CF}_2)_2$ 、 $\text{CF}=\text{CF}_2$ などの炭素数4以上のフルオロオレフィン類；などが挙げられる。

【0066】これらのフッ素原子を含有する(b3-1)単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0067】(b3-2)単量体；(b3-2)単量体は、下記一般式(3)'で表される。



〔式中、Rfはフッ素原子を含むアルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、一般式

(2)'と同義であり、同義の範囲内で、一般式(2)の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ と異なってもよい。〕

【0068】上記(b3-2)単量体としては、例えば、1個の重合性の不飽和二重結合基、エーテル結合お

よび少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができる。(b3-2)単量体の具体例としては、

(イ) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Rf}$

(Rfは、フッ素原子を含むアルキル基もしくはアルコキシアルキル基を示す)で表される(フルオロアルキル)ビニルエーテル、または、(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル類；

(ロ) パーフフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル)などのパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類；

(ハ) パーフフルオロ(プロボキシプロピルビニルエーテル)などのパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類；などを挙げることができる。これらのフッ素原子を含有する(b3-2)単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0069】なお、(b3-1)単量体と(b3-2)単量体を組み合わせ使用する場合、その組み合わせとしては、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルまたはパーフルオロアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテルとを組み合わせ使用することが好ましい。

【0070】(b3-3)単量体；(b3-3)単量体は、1分子中に重合性の不飽和二重結合、ならびに加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を含有する単量体である。上記(b3-3)単量体としては、例えば、上記(b2)シリル基含有重合体に用いられる上記一般式(5)で表される不飽和シラン化合物(ロ)が挙げられる。

【0071】(b3-4)単量体；上記(b3-1)～(b3-3)単量体と共重合可能な他の単量体である

(b3-4)単量体は、例えば、上記(b2)シリル基含有重合体の製造に用いられる「官能基(α)を有するビニル系単量体」と同様のものを挙げることができる。

【0072】(b3-5)シラン化合物；付加反応に用いる(b3-5)シラン化合物としては、メチルジクロロシラン、トリクロロシラン、フェニルジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチル・アミノキシシランなどのアミノキシシラン類などを挙げることができる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0073】上記(b3)成分を製造する際の重合方法

としては、例えば、一括して単量体を添加して重合する方法、単量体の一部を重合したのち、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法、もしくは、単量体を重合の始めから連続的に添加する方法などが挙げられる。また、これらの重合方法を組み合わせた重合方法を採用することもできる。好ましい重合方法としては、溶液重合が挙げられる。溶液重合に使用される溶媒は、通常のものを使用できるが、そのうち、ケトン類、アルコール類が好ましい。この重合において、重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤、無機電解質は、公知のものを使用することができる。

【0074】(b3)成分を構成する(b3-1)構成単位と(b3-2)構成単位との合計含有量は、(b3)成分中に、通常、0.5~80モル%、好ましくは、1~70モル%である。0.5モル%未満では、透明性、密着性などに優れたバランスの良い塗膜を得るのが難しい場合がある。一方、80モル%を超えると、得られる塗膜が基板との密着性に劣るものとなる場合がある。このうち、(b3-1)構成単位の含有量は、(b3)成分中に、好ましくは、0.5~70モル%である。また、(b3-2)構成単位の含有量は、(b3)成分中に、好ましくは、0.5~70モル%である。さらに、(b3-3)構成単位の含有量は、特定シリル基の含有量が、(b3)成分中に、通常、0.1~60モル%、好ましくは、0.5~50モル%となる量である。0.1モル%未満では、(a)成分との共縮合の効果が得られない。一方、60モル%を超えると、得られるコーティング組成物の保存安定性が悪くなる傾向にある。なお、共重合可能な他の単量体である(b3-4)単量体からなる構成単位〔(b3-4)構成単位〕は、(b3)成分中に、通常、90モル%以下、好ましくは、80モル%以下程度である。

【0075】(b3)成分のMwは、好ましくは、1,000~100,000、さらに好ましくは、5,000~50,000である。

【0076】組成物(III)において、(b3)成分は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して使用することができる。

【0077】組成物(III)における(b3)成分の使用量は、(a)成分中の(R¹)_nSiO_{(4-n)/2}で表される構造単位100重量部に対して、通常、20~500重量部、好ましくは、25~400重量部、さらに好ましくは、50~300重量部である。この場合、(b3)成分の使用量が20重量部未満では、得られる塗膜の耐アルカリ性、耐クラック性が低下する傾向がある。一方、500重量部を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。組成物(III)では、上記(b3)成分を、水および/または有機溶媒の存在下で(a)成分と共縮合させることが好ましい。

【0078】さらに、本発明においては、(b3)成分

と併用して、特定シリル基を含有する他のビニル系共重合体、例えば上述した(b2)成分を、本発明の効果を損なわない範囲で用いてもよい。組成物(III)における他のビニル系共重合体の含有量は、(a)成分100重量部に対して、通常、500重量部以下である。

【0079】なお、組成物(III)において、(a)成分や(c)成分の種類・量は、組成物(I)と同様であるので、省略する。

【0080】組成物(IV)

本発明の組成物(IV)は、上記(a)成分と(b2)シリル基含有重合体との重合体(特定重合体)、および(c)成分が、水系媒体中に分散した水系分散体を含有する組成物である。

【0081】組成物(IV)に用いられる水系分散体は、(a)ポリオルガノシロキサンと(b2)シリル基含有重合体とからなる特定重合体が水系媒体中に分散しているものである。この特定重合体は、例えば、粒子状あるいは水性ゾル状に分散しており、粒子状体の平均粒子径は、通常、0.001~100μm、好ましくは、0.001~1μmである。水系分散体における水系媒体は、本質的に水からなるが、場合により、アルコールなどの有機溶媒を数重量%程度まで含まれていてもよい。

【0082】本発明に用いられる水系分散体は、好ましくは、(a)成分と(b2)成分とを、後述する(d)有機金属化合物等および水の存在下、有機溶媒中で加水分解および/または部分縮合させ、得られた反応溶液を水系媒体中に分散させて、次いで有機溶媒を除去する方法により製造する。上記方法において、加水分解および/または部分縮合時に存在する水は、オルガノシラン(1)1モルに対して、通常、0.5~3.0モル、好ましくは0.5~2.0モル程度である。

【0083】上記(ハ)の方法において反応生成物を水系媒体中に分散させる際には、乳化調整剤などを使用することができる。上記乳化剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルりん酸エステル塩、脂肪酸塩などのアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩などのカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ブロック型ポリエーテルなどのノニオン系界面活性剤；カルボン酸型(例えば、アミノ酸型、ペタイン型など)、スルホン酸型などの両性界面活性剤などの何れでも使用可能である。これらの乳化剤は、単独でまた上を混合して使用することができる。

【0084】上記(ハ)の方法に使用される有機溶媒としては、例えば、アルコール類、芳水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。これらの有機溶媒、反応溶液を水系媒体中に分散させる前に除去しておくこともできる。上記(ハ)の方法における加水分解および/または部分縮合時の反応条件は、通常、4

0～70℃であり、反応時間は、通常、1～8時間である。

【0085】上記（ハ）の方法において、（b2）シリル基含有重合体がカルボキシル基やカルボン酸無水物基などの酸性基を有する場合は、加水分解および／または部分縮合後に少なくとも1種の塩基性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。また、（b2）シリル基含有重合体が、アミノ基やアミンイミド基などの塩基性基を有する場合は、加水分解および／または部分縮合後に、少なくとも1種の酸性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。さらに、（b2）シリル基含有重合体が、酸性基と塩基性基とを有する場合は、加水分解および／または部分縮合後に、これらの基の割合に応じて少なくとも1種の塩基性化合物あるいは酸性化合物を添加して、pHを調節することにより、得られる特定重合体の親水性を高めて、該特定重合体の乳化分散性を向上させることができる。

【0086】上記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどのアミン類；カセイカリ、カセイソーダなどのアルカリ金属水酸化物などが挙げられ、また上記酸性化合物としては、例えば、塩酸、りん酸、硫酸、硝酸などの無機酸類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、しゅう酸、くえん酸、アジピン酸、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの有機酸類が挙げられる。上記pH調節時のpH値は、通常、6～10、好ましくは7～8である。

【0087】本発明において、上記特定単量体は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して使用することができる。なお、組成物（IV）において、特定重合体に用いられる（a）成分および（b2）シリル基含有重合体、ならびに（c）成分の種類・量は、上記組成物（I）や組成物（II）と同様であるので、省略する。

【0088】以上、本発明の組成物（I）～（IV）は、防汚性、耐久性、透明性に優れ、光触媒機能を有する壁紙が得られるが、光触媒による基材の劣化を防止し、長期耐久密着性にも優れた壁紙を得るために、基材上に、上記組成物（i）～（iv）の群から選ばれたいずれか1種を下塗りすることが望ましい。ここで、組成物（i）は組成物（I）に、組成物（ii）は組成物（II）に、組成物（iii）は組成物（III）に、組成物（iv）は組成物（IV）にそれぞれ対応し、いずれも、後者の組成物〔（I）～（IV）〕から（c）成分を除いた組成物である。そして、これらの組成物（i）～（iv）において、各成分の種類・配合量も、（c）成分を含まない以外、組成物（I）～（IV）と同様であるので、省略する。

【0089】本発明の組成物（I）～（IV）、必要に応

じて用いられる下塗り用である組成物（i）～（iv）には、それぞれ、さらに、下記の（d）～（f）成分を配合することができる。以下、これらの成分について、説明する。

【0090】（d）成分；（d）成分は、（a）成分や（b2）成分、（b3）成分などの加水分解・縮合反応を促進する触媒である。（d）成分を使用することにより、得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、使用されるオルガノシラン成分の重縮合反応により生成されるポリシロキサン樹脂の分子量が大きくなり、強度、長期耐久性などに優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の厚膜化や塗装作業も容易となる。

【0091】このような（d）成分としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、アミン化合物、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物（以下、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という）が好ましい。上記酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などを挙げることができ、好ましくは、酢酸である。また、上記アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることができ、好ましくは、水酸化ナトリウムである。また、上記塩化合物としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩などを挙げることができる。

【0092】また、上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-（2-アミノエチル）-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-（2-アミノエチル）-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-（2-アミノエチル）-アミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3-アニリノプロピル・トリメトキシシランや、アルキルアミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどを挙げることができ、好ましくは、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-（2-アミノエチル）-アミノプロピル・トリメトキシシランである。

【0093】また、上記有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式（6）で表される化合物（以下「有機金属化合物（6）」という）、同一のスズ原子に結合した炭素数1～10のアルキル基を1～2個有する4価スズの有機金属化合物（以下「有機スズ化合物」という）、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物など

を挙げることができる。

* * 【0094】



〔式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、 R^8 および R^9 は、同一または異なって、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1~6の1価の炭化水素基を示し、 R^{10} は、 R^8 および R^9 と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1~16のアルコキシ基を示し、*r* および *s* は0~4の整数で、 $(r+s) = (M$ の原子価)である。〕

【0095】有機金属化合物(6)の具体例としては、

(イ) テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；

【0096】(ロ) テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウムなどの有機チタン化合物；

(ハ) トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物；などを挙げることができる。

【0097】これらの有機金属化合物(6)およびその部分加水分解物のうち、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。

【0098】また、有機スズ化合物の具体例としては、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C$

$H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{17}H_{35})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{18}H_{37})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{20}H_{41})_2$ 、

【0099】



$(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCONa)$ 、などのカルボン酸型有機スズ化合物；

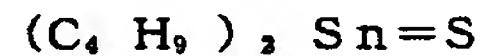
【0100】 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_4H_9)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2CH_2COOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、

【0101】



などのメルカプチド型有機スズ化合物；

【0102】 $(C_4H_9)_2Sn=S$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=S$ 、



などのスルフィド型有機スズ化合物；

【0103】 $(C_4H_9)_2SnCl_2$ 、 $(C_8H_{17})_2SnCl_2$ 、 $(C_8H_{17})_2SnCl_2$ 、

27



|

S

|

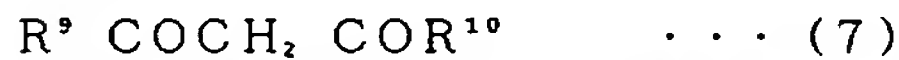


などのクロライド型有機スズ化合物； $(C_4H_9)_2SnO$ 、 $(C_4H_9)_2SnO$ などの有機スズオキサイドや、これらの有機スズオキサイドとシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物；などを挙げる

【0104】(d)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また亜鉛化合物やその他の反応遅延剤と混合して使用することもできる。

【0105】(d)成分は、組成物を調製する際に配合してもよく、また、塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには、組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。(d)成分の使用量は、有機金属化合物等以外の場合、上記(a)成分中の $(R^1)_nSiO_{(4-n)/2}$ で表される構造単位100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは、0.01～80重量部、さらに好ましくは、0.1～50重量部であり、有機金属化合物等の場合、上記(a)成分中の $(R^1)_nSiO_{(4-n)/2}$ で表される構造単位100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは、0.1～80重量部、さらに好ましくは、0.5～50重量部である。この場合、(d)成分の使用量が100重量部を超えると、組成物の保存安定性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる傾向がある。

【0106】(e)成分；(e)成分は、下記一般式(7)



〔式中、 R^9 および R^{10} は、有機金属化合物(6)における上記各一般式のそれぞれ R^9 および R^{10} と同義である〕で表されるβ-ジケトン類およびβ-ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物、およびオキシアルデヒド化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。このような(e)成分は、特に、上記(d)成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。

【0107】(e)成分は、組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、(e)成分が上記有機金属化合物等の金属原子に配位して、該有機金属化合物等による上記(a)成分と(b2)、(b3)成分の共縮合反応を促進する作用を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと推定される。

【0108】(e)成分の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセ

28

ト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、ヘキサン-2,4-ジオン、ヘプタン-2,4-ジオン、ヘプタン-3,5-ジオン、オクタン-2,4-ジオン、ノナン-2,4-ジオン、5-メチルヘキサン-2,4-ジオン、マロン酸、シュウ酸、フタル酸、グリコール酸、サリチル酸、アミノ酢酸、イミノ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコール、カテコール、エチレンジアミン、2,2-ビビリジン、1,10-フェナントロリン、ジエチレントリアミン、2-エタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、メチオニン、サリチルアルデヒドなどを挙げる。これらのうち、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。(e)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0109】(e)成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2モル以上、好ましくは3～20モルである。この場合、(e)成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不充分となる傾向がある。

【0110】(f)成分；(f)成分は、光触媒能を有さない無機化合物の粉体および/またはゾルもしくはコロイドからなり、塗膜の所望の特性に応じて配合される。(f)成分がゾルもしくはコロイド状の場合には、その平均粒径は、通常、0.001～100μm程度である。

【0111】(f)成分をなす化合物の具体例としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $AlGaAs$ 、 $Al(OH)_3$ 、 Sb_2O_3 、 Si_3N_4 、 $Sn-In_2O_3$ 、 $Sb-In_2O_3$ 、 MgF_2 、 CeF_3 、 CeO_2 、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 BeO 、 SiC 、 AlN 、 Fe 、 Co 、 $Co-FeO_x$ 、 CrO_2 、 Fe_3N 、 $BaTiO_3$ 、 $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 、 Ba フェライト、 $SmCO_3$ 、 YCO_3 、 $CeCO_3$ 、 $PrCO_3$ 、 Sm_2CO_{17} 、 $Nd_2Fe_{14}B$ 、 Al_4O_3 、 $\alpha-Si$ 、 SiN_4 、 CoO 、 $Sb-SnO_2$ 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 MnB 、 Co_3O_4 、 Co_3B 、 $LiTaO_3$ 、 MgO 、 $MgAl_2O_4$ 、 $BeAl_2O_4$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $ZnSb$ 、 $PbTe$ 、 $GeSi$ 、 $FeSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $MnSi_{1.73}$ 、 Mg_2Si 、 $\beta-B$ 、 BaC 、 BP 、 TiB_2 、 ZrB_2 、 HfB_2 、 Ru_2Si_3 、 TiO_2 (ルチル型)、 TiO_2 、 $PbTiO_3$ 、 Al_2TiO_5 、 Zn_2SiO_4 、 Zr_2SiO_4 、 $2MgO-Al_2O_3-5SiO_2$ 、 Nb_2O_5 、 $Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$ 、 Mg フェライト、 Ni フェライト、 $Ni-Zn$ フェライト、 Li フェライト、 Sr フェライトなどを挙げる。これら(f)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0112】(f)成分の存在形態には、粉体、水に分散した水系のゾルもしくはコロイド、イソプロピルアル

コールなどの極性溶媒や、トルエンなどの非極性溶媒中に分散した溶媒系のゾルもしくはコロイドがある。溶媒系のゾルもしくはコロイドの場合、半導体の分散性によってはさらに水や溶媒にて希釈して用いてもよく、また分散性を向上させるために表面処理して用いてもよい。

【0113】(f)成分が水系のゾルもしくはコロイド、あるいは溶媒系のゾルもしくはコロイドである場合、固形分濃度は40重量%以下が好ましい。

【0114】(f)成分を組成物中に配合する方法としては、組成物の調製後に添加してもよく、あるいは、組成物の調製時に添加して、(f)成分を、上記(a)成分、(b2)成分、(b3)成分あるいは上記縮合物などと共加水分解・縮合させてもよい。

【0115】(f)成分の使用量は、上記(a)成分中の(R¹)_nSiO_{4-n/2}で表される構造単位100重量部に対して、固形分で、通常、0~500重量部、好ましくは、0.1~400重量部である。

【0116】他の添加剤；また、本発明の組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化などのために、別途充填材を添加・分散させることもできる。このような充填材としては、例えば、非水溶性の有機顔料や無機顔料、顔料以外の、粒子状、繊維状もしくは鱗片状のセラミックス、金属あるいは合金、ならびにこれらの金属の酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などを挙げることができる。

【0117】上記充填材の具体例としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレイ、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガングreen、ビグメントグリーン、群青、紺青、ビグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガングreen、ビグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジnkエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ビグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトボン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛、亜鉛華、バンチン白、フタル酸鉛、マンガングreen、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウィスカ、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。これらの充填材は、単独でま

たは2種以上を混合して使用することができる。充填材の使用量は、組成物の全固形分100重量部に対して、通常、300重量部以下である。

【0118】さらに、本発明の組成物には、所望により、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの公知の脱水剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコールなどの分散剤；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース類や、ひまし油誘導体、フェロけい酸塩などの増粘剤；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、カルシウムアジドなどの無機発泡剤や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホヒドラジンなどのヒドラジン化合物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、N-ニトロソ化合物などの有機発泡剤のほか、界面活性剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料などの他の添加剤を配合することもできる。特に、下塗り用の組成物(i)~(iv)には、耐候性、耐久密着性を向上させる目的で、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などを配合してもよい。紫外線吸収剤としては、ZnO、TiO₂（光触媒機能を示さないもの）、CeO₂などの無機系半導体；サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系などの有機系紫外線吸収剤が挙げられる。また、紫外線安定剤としては、ビベリジン系などが挙げられる。

【0119】また、組成物のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤（商品名。以下同様）としては、例えば、ビーエムヘミー（BM-CHEMIE）社のBM1000、BM1100；エフカケミカルズ社のエフカ772、エフカ777；共栄社化学（株）製のフローレンシリーズ；住友スリーエム（株）のFCシリーズ；東邦化学（株）のフルオナールTFシリーズなどを挙げることができ、シリコン系のレベリング剤としては、例えば、ビッケミー社のBYKシリーズ；シュメグマン（Sshmegmann）社のSshmeggoシリーズ；エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフカ36、エフカ39、エフカ83、エフカ86、エフカ88などを挙げることができ、エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業（株）のカーフィノール；花王（株）のエマルゲン、ホモゲノールなどを挙げることができる。

【0120】このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。レベリング剤の使用量は、全組成物に対して、好ましくは、0.01～5重量%、さらに好ましくは0.02～3重量%である。

【0121】レベリング剤を配合する方法としては、組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

【0122】なお、本発明に用いられる組成物、好ましくは、下塗り用の組成物(Ⅱ)～(iv)には、他の樹脂をブレンドしてもよい。他の樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどが挙げられる。

【0123】また、本発明に用いられる組成物において、上記(b1)成分が規定されていない組成物(Ⅱ)～(IV)には、別途、(b1)水および/または有機溶剤を配合することができる。この場合、(b1)成分の配合量は、組成物(Ⅰ)と同様である。

【0124】本発明の組成物を調製するに際しては、(d)成分と(e)成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、(d)成分と(e)成分とを使用する場合は、好ましくは、(a)～(f)成分のうち(e)成分を除いた混合物を得たのち、これに(e)成分を添加する方法が採用される。

【0125】本発明の組成物(Ⅰ)～(IV)の全固形分濃度は、通常、10～45重量%、好ましくは、15～40重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が45重量%を超えると、保存安定性が低下する傾向がある。

【0126】また、本発明に用いられることのある下塗り用の組成物(i)～(iv)の全固形分濃度は、通常、50重量%以下、好ましくは、40重量%以下であり、基材の種類、塗装方法、塗装膜厚などに応じて適宜調整される。

【0127】壁紙

本発明の壁紙の構成としては、例えば、

①基材/本発明の組成物(Ⅰ)～(IV)のいずれか

②基材/組成物(i)～(iv)のいずれか/組成物(Ⅰ)～(IV)のいずれか

③基材/プライマー/組成物(i)～(iv)のいずれか/組成物(Ⅰ)～(IV)のいずれか

などからなる。本発明の組成物を基材に塗布する際には、いずれの組成物の場合も、刷毛、ロールコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーター、(マイクロ)グラビアコーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着などが挙げられる。

【0128】本発明の組成物(Ⅰ)～(IV)の場合、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～20μm程度、2回塗りで厚さ0.1～40μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30～200℃程度の温度で、通常、1～60分程度加熱して乾燥することにより、塗膜を形成することができる。

【0129】なお、あらかじめ下塗りを施す場合には、上記組成物(i)～(iv)を用いることが好ましく、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～20μm程度、2回塗りで厚さ0.1～40μm程度の塗膜を形成させることができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30～200℃程度の温度で、通常、1～60分程度加熱して乾燥することにより、各種の基材に塗膜を形成することができる。なお、下塗りと上塗りの総計膜厚は、乾燥膜厚で、通常、0.1～80μm、好ましくは、0.2～60μm程度である。

【0130】基材

本発明の組成物を適用しうる壁紙の基材としては、紙およびプラスチックフィルムを代表的なものとして挙げる事ができる。紙としては、薄紙、紙間強化紙、含浸紙、合成紙などが挙げられ、プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)などのポリエステル;ナイロン6、ナイロン6,6などのポリアミド;ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン;ポリカーボネート(PC)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)などのポリアクリルを挙げることができる。その他に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)などのフッ素系フィルム、塩化ビニル系樹脂などを挙げることができる。また、金属、木質基材、無機系ボードなどの薄板を基材として用いることもできる。また、これらの壁紙基材の上には、絵柄が設けられていてもよい。絵柄を形成するインキには、有機顔料、無機顔料のいずれも使用でき、そのビヒクルとしては、熱可塑性樹脂もしくは熱硬化性樹脂などの有機系樹脂やシロキサン樹脂も使用できる。さらに、絵つけ方法としては、グラビア印刷、オフセット印刷、シルク印刷、フレキソ印刷などが使用できる。また、本発明の組成物は、劣化した壁紙の再塗装にも有用である。

【0131】これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的として、予め表面処理を施すこともできる。紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、防虫処理などを挙げることができ、プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、ブラスト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理などを挙げ

ることができる。また、金属系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理などを挙げることができる。木質基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、防虫処理などを挙げることができる。無機窯業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、模様付けなどを挙げることができる。さらに劣化塗膜に対する表面処理としては、例えば、ケレンなどを挙げることができる。

【0132】本発明の組成物による塗布操作は、基材の種類や状態、塗布方法によって異なる。例えば、用途に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。プライマーの種類は特に限定されず、基材と組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また顔料などの着色成分を含むエナメルでも、該着色成分を含まないクリヤーでもよい。

【0133】プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどを挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。さらに、プライマーには、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などが配合されていてもよい。

【0134】また、本発明の組成物から形成した塗膜の表面には、塗膜の耐摩耗性や光沢をさらに高めることを目的として、例えば、米国特許第3,986,997号明細書、米国特許第4,027,073号明細書などに記載されたコロイダルシリカとシロキサン樹脂との安定な分散液のようなシロキサン樹脂系塗料などからなるクリア層を形成することもできる。

【0135】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものでない。なお、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り重量基準である。また、実施例および比較例における各種の測定・評価は、下記の方法により行った。

【0136】(1) Mw

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、オルガ

ノシランの部分縮合物1gまたはシリル基含有ビニル系樹脂0.1gを、それぞれ100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工(株)製のSHODEX A-80M(長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

(2) 密着性

JIS K5400による碁盤目テスト(ます目100個)により、テープ剥離試験を3回実施し、その平均に拠った。

(3) 硬度

JIS K5400による鉛筆硬度に拠った。

(4) 耐アルカリ性

試験片を、飽和水酸化カルシウム水溶液中に60日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(5) 耐有機薬品性

塗膜上にイソプロピルアルコールを2cc滴下し、5分後に布で拭き取ったのち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(6) 耐湿性

試験片を、温度50℃、湿度95%の環境下に、連続1,000時間保持したのち、取り出して塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(7) 耐候性

JIS K5400により、サンシャインウエザーメーターで3,000時間照射試験を実施して、塗膜の外観(割れ、はがれなど)を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(8) 耐水性

試験片を、水道水中に常温で60日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(9) 耐汚染性

塗膜上に、カーボンブラック/灯油=1/2(重量比)の混合物からなるペーストを塗り付け、室温で24時間放置したのち、スポンジを用いて水洗して、塗膜の汚染状態を観察し、下記基準で評価した。

○：汚染なし

△：少し汚染されている

×：汚染が著しい

【0137】参考例1〔(b2)成分の合成〕

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート70部、n-ブチルアクリレート40部、γ-メ

10

20

30

40

50

タクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、アクリル酸5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート13部、1, 1, 1-トリメチルアミンメタクリルイミド1部、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1部、i-プロピルアルコール150部、メチルエチルケトン50部およびメタノール25部を加えて混合したのち、攪拌しながら80℃に加温し、この混合物にアゾビスイソバレロニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分間かけて滴下したのち、80℃で5時間反応させて、固形分濃度40%、Mwが11,000の重合体溶液（以下「(b2-A)」という）を得た。

【0138】参考例2〔(b2)成分の合成〕

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート70部、n-ブチルアクリレート40部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、グリシジルメタクリレート18部、1, 1, 1-トリメチルアミンメタクリルイミド1部、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1部、i-プロピルアルコール150部、メチルエチルケトン50部およびメタノール25部を加えて混合したのち、攪拌しながら80℃に加温し、この混合物にアゾビスイソバレロニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分間かけて滴下した後、80℃で5時間反応させて固形分濃度40%、Mwが13,000の重合体溶液（以下「(b2-B)」という）を得た。

【0139】参考例3〔(b2)成分の合成〕

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート70部、n-ブチルアクリレート30部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、ヒドロキシアクリレート18部、アクリルアミド10部、1, 1, 1-トリメチルアミンメタクリルイミド1部、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テ

トラメチルピペリジン1部、i-プロピルアルコール150部、メチルエチルケトン50部およびメタノール25部を加えて混合したのち、攪拌しながら80℃に加温し、この混合物にアゾビスイソバレロニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分間かけて滴下したのち、80℃で5時間反応させて固形分濃度40%、Mwが10,000の重合体溶液（以下「(b2-C)」という）を得た。

【0140】参考例4〔(b3)成分の合成〕

10 電磁攪拌機を備えたステンレス製のオートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、当該オートクレーブ内にメチルイソブチルケトン150部とエチルビニルエーテル30部と過酸化ラウロイル（ラジカル重合開始剤）2部とを仕込み、オートクレーブ内の溶液をドライアイス-メタノールにより-50℃まで冷却した後、窒素ガスによって系内の酸素を再度除去した。次いでヘキサフルオロプロピレン20部、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）45部、ビニルトリメトキシシラン5部を添加し、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃
20 に達した時点におけるオートクレーブ内の圧力は5 kgf/cm²であった。反応系の温度を60℃に保持しながら攪拌することにより、20時間重合反応を継続させ、オートクレーブ内の圧力が1.5 kgf/cm²に低下した時点で水冷して反応を停止させ、固形分濃度40%、Mwが30,000の重合体溶液（以下「(b3-A)」という）を得た。

【0141】参考例5～7〔(b3)成分の合成〕

表1に示す単量体成分を用いた以外は、参考例4と同様に、固形分濃度40%の重合体溶液（b3-B）～
30 （b3-D）を得た。

【0142】

【表1】

37	38			
参考例	4	5	6	7
重合体名称	b3-A	b3-B	b3-C	b3-D
(b3-1) 単量体				
ヘキサフルオロプロピレン	20	-	65	10
(b3-2) 単量体				
パーフルオロ(メチルビニル)エーテル	45	65	-	10
(b3-3) 単量体				
ビニルトリメトキシシラン	5	5	5	50
(b3-4) 単量体				
エチルビニルエーテル	30	30	30	30
溶剤				
メチルイソブチルケトン	150	150	150	150
Mw	30,000	30,000	30,000	25,000

【0143】参考例8〔プライマーの調製〕
参考例1で得られた重合体溶液(b2-A)100部に、メチルエチルケトン80部、i-プロピルアルコール20部を加えてよく攪拌し、そこへ酸化亜鉛(トルエン分散体固形分濃度30%)をメチルエチルケトンで固形分濃度20%に調整したものを20部滴下、攪拌し、固形分濃度20%のプライマー溶液(以下、「(p-1)」という)を得た。

【0144】調製例1~27〔壁紙用コーティング組成物の調製〕

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、表2~7に記載した各成分(アセチルアセトン以外)を加えて混合し、

20 攪拌下、60℃で4時間反応させた。次いで、室温まで冷却し、アセチルアセトン10部を後添加して、固形分濃度約20%の組成物を得た。得られた組成物100部に、i-プロピルアルコール100部を加えてよく混合したのち、ジブチルスズジアセテートとシリケートオリゴマーからなる反応物のi-プロピルアルコール溶液(固形分15%)を10部添加、よく攪拌し、本発明の壁紙用コーティング組成物(I-1)~(I-9)、(II-1)~(II-9)および(III-1)~(III-9)を得た。

30 【0145】
【表2】

	1	2	3	4	5
調製例					
組成物名称	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5
混合成分 (部)					
(a) 成分					
テトラエトキシシラン		30	30		
メチルシリケート (MS51)				30	
メチルトリメトキシシラン	70	70	40	70	70
メチルシリコーンレジン ^{*1}					30
ジメチルジメトキシシラン	30		30		
ポリジメチルシロキサン ^{*2}					
(b1) 成分					
水	(200)	(200)	(200)	(200)	(200)
1-プロピルアルコール	70	70	70	70	70
ジエチレングリコールモノ	70	70	70	70	70
エチルエーテル					
(c) 成分					
水分散TiO ₂ ^{*3}	250	250	250	250	250
IPA分散TiO ₂ ^{*4}					
(d) 成分; ジ-1-プロポ	10	10	10	10	10
キシ・エチルアセトアセター					
トアルミニウム					
(d); 塩酸 (10 ⁻² mol/l)					
後添加成分 (部)					
(e); アセチルアセトン	10	10	10	10	10

41	42			
調製例	6	7	8	9
組成物名称	I-6	I-7	I-8	I-9
混合成分 (部)				
(a) 成分				
テトラエトキシシラン				
メチルシリケート (MS51)				
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70
メチルシリコーンレジン ^{*1}				
ジメチルジメトキシシラン		30	30	30
ポリジメチルシロキサン ^{*2}	30			
(b1) 成分				
水	(200)		(680)	(32)
i-プロピルアルコール	70	55	70	70
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	70	55	70	70
(c) 成分				
水分散TiO ₂ ^{*3}	250		850	40
IPA分散TiO ₂ ^{*4}		250		
(d) 成分				
ジ- <i>i</i> -プロポキシ・エチルアセト	10		10	10
アセテートアルミニウム				
塩酸 (10 ⁻² mol/l)		30		
後添加成分 (部)				
(e) 成分; アセチルアセトン	10	10	10	10

【0147】

【表4】

43	44				
調製例	10	11	12	13	14
組成物名称	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5
混合成分 (部)					
(a) 成分					
メチルシリケート (MS51)			40		30
メチルトリメトキシシラン	70	60	60	70	40
メチルシリコーンレジン ^{*1}		40			
ジメチルジメトキシシラン	30				30
ポリジメチルシロキサン ^{*2}				30	
(b2) 成分					
(b2-A) 固形分40%	50	50	50	50	
(b2-B) 固形分40%					50
(c) 成分					
水分散TiO ₂ ^{*3}	350	350	350	350	350
IPA分散TiO ₂ ^{*4}					
(d) 成分; ジー i - プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム	10	10	10	10	10
水	(280)	(280)	(280)	(280)	(280)
i - プロピルアルコール	100	100	100	100	100
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	100	100	100	100	100
後添加成分 (部)					
(e) ; アセチルアセトン	10	10	10	10	10

45	46			
調製例	15	16	17	18
組成物名称	II-6	II-7	II-8	II-9
混合成分(部)				
(a) 成分				
メチルシリケート(MS51)				
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70
メチルシリコーンレジン ^{*1}				
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30
ポリジメチルシロキサン ^{*2}				
(b2) 成分				
(b2-A) 固形分40%		50	50	120
(b2-B) 固形分40%	50			
(c) 成分				
水分散TiO ₂ ^{*3}		850	40	350
IPA分散TiO ₂ ^{*4}	350			
(d) 成分				
γ-プロポキシ・エチルアセト	10	10	10	10
アセテートアルミニウム				
水	30	(680)	(32)	(280)
γ-プロピルアルコール	85	100	90	100
ジエチレングリコールモノエチルエー	85	100	90	100
テル				
後添加成分(部)				
(e) 成分; アセチルアセトン	10	10	10	10

47	48				
調製例	19	20	21	22	23
組成物名	III	III	III	III	III
	-1	-2	-3	-4	-5
混合成分(部)					
(a) 成分					
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70	70
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30	30
(b3) 成分					
(b3-A) 固形分40%	50				
(b3-B) 固形分40%		50			
(b3-C) 固形分40%			50		
(b3-D) 固形分40%				50	30
(b2-A) 固形分40%					20
(c) 成分					
水分散TiO ₂ *5	100	100	100	100	100
トルエン分散TiO ₂ *6					
(d) 成分					
トリス(エチルアセトアセテート) アルミニウム	5	5	5	5	5
水	(70)	(70)	(70)	(70)	(70)
メチルエチルケトン	200	200	200	200	200
1-プロピルアルコール	50	50	50	50	50
後添加成分					
(e) 成分; アセチルアセトン	5	5	5	5	5

49	50			
調製例	24	25	26	27
組成物名	III-6	III-7	III-8	III-9
混合成分(部)				
(a) 成分				
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30
(b3) 成分				
(b3-A) 固形分40%	50	50	50	50
(c) 成分				
水分散TiO ₂ *5	12	50		100
トルエン分散ZnO*6			50	
(d) 成分				
トリス(エチルアセトアセテート)	5	5	5	5
アルミニウム				
(f) 成分				
MEK分散SiO ₂ *7				
水	(8)	(35)	10	(70)
メチルエチルケトン	160	185	160	200
i-プロピルアルコール	40	45	40	50
後添加成分				
(e) 成分; アセチルアセトン	5	5	5	5

【0151】表2～7中、*1～7は、次のとおりである。

*1：信越化学工業（株）製 メチルシリコーンレジン
Mw：500

*2：日本ユニカー（株）製 エトキシシラン含有ポリジメチルシロキサン Mw：5,000

*3：水分散（pH4）アナターゼ型酸化チタン（固形分濃度20%）

*4：i-プロピルアルコール分散アナターゼ型酸化チタン（固形分濃度20%）

*5：水分散（pH4）アナターゼ型酸化チタン（固形分濃度30%）

*6：トルエン分散酸化亜鉛（固形分濃度30%）

*7：メチルエチルケトン分散シリカゾル（固形分濃度30%）

【0152】調製例28〔壁紙用コーティング組成物の調製〕

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、(c)成分として、酸化チタンゾル〔アナターゼ型TiO₂20%（固形分）、硝酸水80%〕350部を入れ、メチルトリメトキシシラン70部、ジメチルジメトキシシラン30部、参考例1で得られた重合体溶液（b2-A）50部およびi-プロピルアルコール180部を滴下しながら

攪拌させたのち、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム5部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、アセチルアセトン5部を添加し、全固形分濃度が20%の特定重合体溶液（以下「重合体溶液（α）」ともいう）を得た。この重合体溶液（α）100部に、30℃以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩と10%アンモニア水を加え、よく混合してpH7.5に調節した。次いで、i-プロピルアルコール50部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水250部中に2時間かけて除々に加えてエマルジョンとした。このエマルジョンに、アジピン酸ジヒドライド2部を加え、次いでこのエマルジョンから減圧下、50℃以下の温度でi-プロピルアルコールおよび水を除去し、全固形分濃度を20%に調整して、本発明の壁紙用コーティング組成物（IV-1）を得た。

【0153】調製例29～32〔壁紙用コーティング組成物の調製〕

表8に示される処方で、調製例28と同様にして、特定重合体を調製し、その後、調製例28と同様にして、本発明の壁紙用コーティング組成物（IV-2）～（IV-5）を得た。

【0154】

〔表8〕

51	52				
調製例	28	29	30	31	32
組成物名称	IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-5
混合成分(部)					
(a) 成分					
メチルシリケート(MS51)		30			
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	60	70
メチルシリコーンレジン ¹			30		
ジメチルジメトキシシラン	30			30	30
グリシドキシプロピルトリメトキシシラン				10	
(b2) 成分; (b2-A) 固形分40%	50	50	50	50	50
i-プロピルアルコール	180	180	180	180	1000
(c) 成分					
TiO ₂ ソル(固形分20%)	350	350	350	350	
TiO ₂ 微粒子					250
(d) 成分; ジーi-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム	5	5	5	5	5
(e) 成分; アセチルアセトン	5	5	5	5	5
乳化剤	2	2	2	2	2
10%アンモニア水	5	5	5	5	5
i-プロピルアルコール	100	100	100	100	100
イオン交換水	200	200	200	200	200
アジピン酸ジヒドラジド10%溶液	4	4	4	4	8
オキサゾリン誘導体10%溶液					4

【0155】調製例33〔壁紙用コーティング組成物の調製〕

調製例1において(c)成分を用いなかった以外は調製例1と同様にして重合体溶液を得、得られた重合体溶液100部に、30℃以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩と10%アンモニア水を加え、よく混合してpH7.5に調整した。次いで、i-プロピルアルコール100部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水200部中に2時間かけて除々に加えてエマルジョンとした。このエマルジョンに、アジピン酸ジヒドラジド4部を加え、次いでこのエマルジョンから減圧下、50℃以下の温度でi-プロピルアルコールおよび水を除去し、全固形分濃度を20%に調整した。このエマルジョン100部に、pHが7に調整された酸化チタンゾル〔アナターゼ型酸化チタン20%(固形分)、水80%〕100部を滴下し、良く攪拌して、全固形分濃度20%の本発明の壁紙用コーティング組成物(IV-6)を得た。

得た。

【0156】調製例34～38〔下塗り用コーティング組成物の合成〕

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表9に記載した種類、部数の成分(水、後添加成分を除く)を加えよく攪拌したのち、攪拌下、水30部を滴下し、60℃で4時間反応させた。次いで、後添加成分を添加して、室温まで冷却し固形分濃度30%の組成物を得た。得られた組成物100部に、i-ブチルアルコール100部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部を加えてよく混合したのち、ジオクチルスズジマレエートエステルのi-プロピルアルコール溶液(固形分15%)を10部添加、よく攪拌し、下塗り用コーティング組成物(i-1)～(i-2)、(ii-1)～(ii-2)および(iii-1)を得た。

【0157】

【表9】

53	54				
調製例	34	35	36	37	38
組成物名称	i-1	i-2	ii-1	ii-2	iii-1
混合成分(部)					
(a) 成分					
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70	70
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30	30
(b) 成分					
水	30	30	30	30	30
i-プロピルアルコール	30	30	30	30	30
エチレングリコールモノブチルエーテル	30	30	30	30	30
(b2-A) 固形分40%			100	100	80
(b3-A) 固形分40%					20
(d) 成分					
ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム	10	10	10	10	10
後添加成分					
(e) 成分					
アセチルアセトン	10	10	10	10	10
紫外線吸収剤					
I PA分散ZnO ^{*8}		15		15	15

【0158】*8：i-プロピルアルコール分散酸化亜鉛（固形分濃度30%）

調製例39〔下塗り用コーティング組成物の合成〕

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン70部、ジメチルジメトキシシラン30部、参考例1で得られた重合体溶液（b2-A）50部およびジ-i-プロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム5部をi-プロピルアルコール溶液180部に溶解した溶液を混合したのち、イオン交換水13部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、アセチルアセトン5部およびi-プロピルアルコール130部を添加して、全固形分濃度が20%の重合体溶液を得た。この重合体溶液100部に、30℃以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩と10%アンモニア水を加え、よく混合してpH 7.5に調節した。次いで、i-プロピルアルコール50部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水250部中

に2時間かけて除々に加えてエマルジョンとした。このエマルジョンに、アジピン酸ジヒドラジド2部を加え、次いでこのエマルジョンから減圧下、50℃以下の温度でi-プロピルアルコールおよび水を除去し、全固形分濃度を20%に調整して、下塗り用コーティング組成物（iv-1）を得た。

【0159】実施例1～38

膜厚100μmのアクリルフィルム表面に、表10～14に記載した各下塗り用コーティング組成物を、必要に応じて乾燥膜厚1μmとなるように塗布、乾燥したのち、各壁紙用コーティング組成物を、乾燥膜厚0.2μmとなるように塗布、乾燥し、壁紙のサンプルとした。得られたサンプルに対して各種評価を行った。結果を表10～14に併せて示す。

【0160】

【表10】

55	56
-----	-----
実施例	1 2 3 4 5 6 7 8
-----	-----
下塗り	i-1 i-2 ii-1 ii-2 p-1 ii-2 ii-2 ii-2
上塗り	I-1 I-1 I-1 I-1 I-1 I-2 I-3 I-4
-----	-----
密着性 (個/100)	100 100 100 100 100 100 100 100
鉛筆硬度	3H 3H 3H 3H 3H 3H 3H 3H
耐アルカリ性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐有機薬品性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐湿性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐候性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐水性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐汚染性	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎
-----	-----

【0161】

* * 【表11】

-----	-----
実施例	9 10 11 12 13 14 15 16
-----	-----
下塗り	ii-2 ii-2 ii-2 ii-2 ii-2 ii-2 ii-2 ii-2
上塗り	I-5 I-6 I-7 I-8 I-9 II-1 II-2 II-3
-----	-----
密着性 (個/100)	100 100 100 100 100 100 100 100
鉛筆硬度	3H 3H 3H 3H 3H 2H 2H 2H
耐アルカリ性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐有機薬品性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐湿性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐候性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐水性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐汚染性	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎
-----	-----

【0162】

※ ※ 【表12】

-----	-----
実施例	17 18 19 20 21 22 23 24
-----	-----
下塗り	ii-2 ii-2 ii-2 ii-2 ii-2 ii-2 iii-1 ii-2
上塗り	II-4 II-5 II-6 II-7 II-8 II-9 III-1 III-1
-----	-----
密着性, 個/100	100 100 100 100 100 100 100 100
鉛筆硬度	2H 2H 2H 2H 2H 2H 3H 3H
耐アルカリ性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐有機薬品性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐湿性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐候性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐水性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐汚染性	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎
-----	-----

【0163】

【表13】

57	58
-----	-----
実施例	25 26 27 28 29 30 31 32
-----	-----
下塗り	11-2 11-2 11-2 11-2 11-2 11-2 11-2 11-2
上塗り	III III III III III III III III
	-2 -3 -4 -5 -6 -7 -8 -9
-----	-----
密着性 (個/100)	100 100 100 100 100 100 100 100
鉛筆硬度	3H 3H 3H 3H 3H 3H 3H 3H
耐アルカリ性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐有機薬品性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐湿性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐候性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐水性	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐汚染性	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎
-----	-----

【0164】

* * 【表14】

-----	-----
実施例	33 34 35 36 37 38
-----	-----
下塗り	iv-1 iv-1 iv-1 iv-1 iv-1 iv-1
上塗り	IV-1 IV-2 IV-3 IV-4 IV-5 IV-6
-----	-----
密着性 (個/100)	100 100 100 100 100 100
鉛筆硬度	2H 2H 2H 2H 2H 2H
耐アルカリ性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐有機薬品性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐湿性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐候性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐水性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐汚染性	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎
-----	-----

【0165】実施例39～51

表15に記載した各基材に、各下塗り用コーティング組成物を塗布、乾燥したのち、各壁紙用コーティング組成物を塗布、乾燥し、壁紙のサンプルとした。得られたサ

ンプルに対して、密着性および耐候性の評価を行った。結果を表15に併せて示す。

【0166】

【表15】

59				60		
実施例	基材	下塗り (膜厚)	上塗り (膜厚)	密着 性	耐候 性	耐汚染 性
39	合成紙	無し	I-1(0.2)	100	良好	○
40		無し	II-1(0.2)	100	良好	○
41		無し	III-1(0.2)	100	良好	○
42		無し	IV-1(0.2)	100	良好	○
43	PET	ii-2(1)	I-1(0.2)	100	良好	○
44		ii-2(1)	II-1(0.2)	100	良好	○
45		p-1(1)	III-1(0.2)	100	良好	○
46		iv-1(1)	IV-1(0.2)	100	良好	○
47	PC	ii-2(0.5)	I-1(0.2)	100	良好	○
48		ii-2(0.5)	II-1(0.2)	100	良好	○
49		p-1(0.5)	III-1(0.2)	100	良好	○
50	PMMA	p-1(0.5)	III-1(0.2)	100	良好	○
51	窯業系ボード	p-1(0.5)	III-1(0.2)	100	良好	○

【0167】

【発明の効果】本発明の壁紙用コーティング組成物によれば、防汚性、耐久性に優れ、光触媒機能を有し、例え*

*ば、煙草のヤニなどに対しセルフクリーニング性を有する壁紙を得ることが可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成11年12月10日(1999.12.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正内容】

※【0122】なお、本発明に用いられる組成物、好ましくは、下塗り用の組成物(i)～(iv)には、他の樹脂をブレンドしてもよい。他の樹脂としては、アクリルウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどが挙げられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08L 83/04

C09D 183/04

D21H 19/32

27/20

識別記号

FI

C08L 83/04

C09D 183/04

D21H 19/32

27/20

テマコード(参考)

A

F ターム(参考) 4F100 AA21H AK04 AK17A AK17C
AK25 AK42 AK48 AK52A
AK52C AL05A AL05C BA02
BA03 BA07 BA10A BA10B
CA30A DG10B GB08 JL00
JL06 JL08A JL08H
4G047 AA02 AB02 AC03 AD02 CA05
CA07 CB05 CB06 CC03 CD02
CD07
4J002 BD123 BD133 BE043 BF052
BG072 BQ002 CD112 CP031
CP051 CP052 CP141 CP142
CP172 DE026 DE097 DE107
DE117 DE137 EA056 EC036
ED026 EE036 EH036 EL066
FD207 GH00 GK04 HA04
HA07
4J038 DL021 DL031 HA156 JC32
KA04 KA06 MA08 NA05 PB05
PC10
4L055 AG19 AG71 AG72 AG86 AH50
FA11 FA20 FA30 GA23